



ÖSTERREICHISCHES
PATENTAMT

⑤② Klasse: 39 B, 020
⑤① Int.Cl.: C 08 L 067/00

①⑨

OE PATENTSCHRIFT

①① Nr. 336 277

⑦③ Patentinhaber:

VIANOVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT IN WIEN
(ÖSTERREICH)

⑤④ Gegenstand:

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASSERIGEN
EMULSIONEN VON LUFT- UND OFENTROCKNENDEN
ALKYDHARZEN

⑥① Zusatz zu Patent Nr.

⑥② Ausscheidung aus:

②② ②① Angemeldet am:

1975 07 30, 5920/75

②③ Ausstellungspriorität:

③③ ③② ③① Unionspriorität:

④② Beginn der Patentdauer: 1976 08 15

Längste mögliche Dauer:

④⑤ Ausgegeben am: 1977 04 25

⑦② Erfinder:

SCHMUT WOLFGANG DR. IN GRAZ (STIEIERMARK),
ZUCKERT BERTRAM DR. IN GRAZ (STIEIERMARK).

⑥⑥ Abhängigkeit:

⑤⑥ Druckschriften, die zur Abgrenzung vom Stand der Technik in Betracht gezogen wurden:

OE 336 277

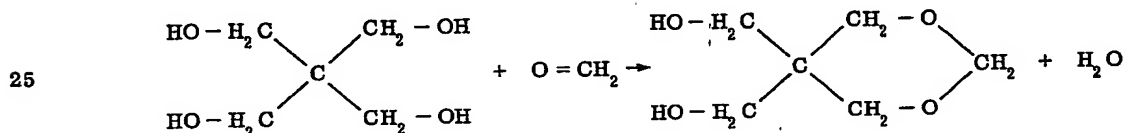
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Emulsionen von luft- und ofentrocknenden Alkydharzen mit verbesserter Wasserbeständigkeit und Filmhärte der daraus erhaltenen Lackfilme.

In einer großen Anzahl von Patentschriften wird die Herstellung wasseremulgierbarer Alkydharze durch 5 Modifizierung mit Polyäthylenglykol (PÄG) beschrieben. Bei den meisten Verfahren werden etwa 10 bis 30% PÄG durch Um- oder Veresterung direkt in das Alkydharz eingebaut (s. unter anderem die USA-Patentschriften Nr. 2,634,245, Nr. 2,853,459, Nr. 3,133,032, Nr. 3,223,659, Nr. 3,379,548, Nr. 3,437,615, Nr. 3,437,618, Nr. 3,442,835, Nr. 3,457,206, Nr. 3,639,315, die deutsche Offenlegungsschrift 1495032 oder die brit. Patentschriften Nr. 1,038,696 und Nr. 1,044,821).

10 Die dort beschriebene Modifizierung mit PÄG hat jedoch auch gravierende negative Auswirkungen: Die Trocknungsgeschwindigkeit und Filmhärte der Alkydharze werden erheblich reduziert und die Wasserfestigkeit ist für viele Zwecke unzureichend.

Es wurden daher große Anstrengungen unternommen, um den PÄG-Gehalt zu senken, ohne die Emulsionsstabilität zu beeinträchtigen. In dieser Beziehung hat sich die Emulgierung von Mischungen von normalen, PÄG-freien Alkydharzen mit PÄG-modifizierten Emulgatorharzen bewährt. Emulgatorharze sind 15 Alkydharze mit einem sehr hohen Anteil PÄG (40 bis 70%). Dieses Gewichtsverhältnis entspricht dem optimalen HLB-Wert (hydrophilic-lyophilic-balance) für Öl-in-Wasser-Emulgatoren für Alkydharze. Emulgatorharze besitzen daher eine sehr starke Emulgierwirkung. Man kommt daher beim Emulgatorharzverfahren mit einem geringeren PÄG-Gehalt, bezogen auf Gesamtbindemittel aus, als bei Alkydharzen mit direkt eingebautem PÄG. Trotzdem sind die Trocknungsgeschwindigkeit sowie Härte und Wasserfestigkeit der Filme 20 nach wie vor verbesserungsbedürftig. Es wurde nun gefunden, daß der PÄG-Anteil erheblich reduziert werden kann, wenn in die Alkydharze Pentaerythritmonoformal (PMF) eingebaut wird.

Pentaerythrit reagiert mit Formaldehyd unter bestimmten Bedingungen unter Bildung eines cyclischen Acetales:



Dieses Acetal fällt bei der Synthese von Pentaerythrit als Nebenprodukt an und wird als technisch reines PMF angeboten. PMF kann aber auch bei der Alkydharzherstellung in situ aus den Komponenten gebildet werden.

Die Herstellung von PMF-modifizierten Alkydharzen ist an sich bekannt und wurde z. B. von T. C. Patton 30 in seinem Buch "Alkyd Resin Technology" (Bd. 8 aus "Interscience Orannals", John Wiley + Sons, New York, London 1962) beschrieben. In diesem Buch werden Vorschriften zur Herstellung von in organischen Lösungsmitteln löslichen Alkydharzen angegeben. Ein Hinweis, daß durch Einbau von PMF in PÄG enthaltende Alkydharze die Eigenschaften durch Verminderung des PÄG-Gehaltes wesentlich verbessert werden können, kann diesem Buch nicht entnommen werden.

35 Da die PMF-Glieder gewöhnlich statistisch über die Alkydharzmolekülkette verteilt sind, muß, um gleiche Emulgierwirkung zu erzeugen, gewichtsmäßig mehr eingesetzt werden als bei langkettigen PÄG. Das ist jedoch kein Nachteil, da PMF im Gegensatz zu PÄG die Filmeigenschaften, wie Härte und Wasserfestigkeit nicht nachteilig beeinflusst.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Emulsionen von luft- und 40 ofentrocknenden Alkydharzen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Alkydharze oder Mischungen von Alkydharzen, mit einer Säurezahl zwischen 5 und 50 mg KOH/g, welche in ihrer Struktur in Summe 5 bis 30 Gew.-% Pentaerythritmonoformal und 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen 300 und 5000 gebunden enthalten, bei 50 bis 90°C in Wasser, welches vorzugsweise eine maximal den Carboxylgruppen des Harzes bzw. der Harzmi- 45 schung entsprechende Menge einer anorganischen oder organischen Stickstoffbase enthält, emulgiert.

Der wesentliche Vorteil der Erfindung liegt in der Möglichkeit einer bedeutenden Reduzierung des PÄG-Anteils in den Emulsionen.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Emulsionen zeigen bei gleicher Stabilität wesentlich schnellere Trocknung und ergeben Filme von höherer Härte und besserer Wasserfestigkeit. Das erfindungsgemäße Prinzip 50 kann sowohl auf lufttrocknende als auch auf ofentrocknende (fremdvernetzende) Alkydharze angewendet werden. Die Emulsionen können mit allen üblichen Pigmenten verarbeitet werden.

Die Herstellung der PMF-PÄG-modifizierten Alkydharze erfolgt nach den für Alkydharze üblichen Methoden. Die zum Einsatz gelangenden Rohstoffe sind dem Fachmann bekannt und entsprechen den Rohstof-

fen die den heute in großen Mengen hergestellten Alkydharzen zugrundeliegen.

Das PMF kann entweder als käufliche Verbindung als zweiwertiger Alkohol, wie ein anderes Diol eingesetzt oder während der Alkydharzherstellung in situ aus Pentaerythrit und Formaldehyd gebildet werden.

Käufliches PMF wird beim Fettsäureverfahren am Beginn, beim Ölprozeß nach der Umesterungsphase 5 zugesetzt.

Bei der in situ-Herstellung des PMF werden beim Fettsäureverfahren alle Komponenten rasch auf 140°C erhitzt. Der Formaldehyd wird dabei bevorzugt als fester Paraformaldehyd eingesetzt. Es kann aber auch eine wässrige Lösung (z. B. Formalin 36%ig) verwendet werden. Bei 140°C beginnt die durch die Carboxyl- bzw. Anhydridgruppen katalysierte Acetalbildung, was sich durch stürmische Wasserentwicklung 10 bemerkbar macht. Es wird nun in 2 bis 3 h weiter auf 180°C geheizt. Danach ist die Acetalbildung abgeschlossen, und die Veresterung kann nach den üblichen Methoden bis zur gewünschten Säurezahl weitergeführt werden.

Geht man an Stelle von Fettsäuren von den entsprechenden Triglyceriden (Ölen) aus, so erfolgt die Acetalbildung erst nach der Umesterungsphase: Das Monoestergemisch wird auf 200°C gekühlt, dann 15 folgt der Zusatz der Dicarbonsäuren, des für die PMF-Bildung erforderlichen Pentaerythrites sowie allfälliger anderer Komponenten (zusätzlich Polyol, PÄG usw.). Der Formaldehyd wird nach weiterem Kühlen bei 100 bis 120°C zugesetzt. Dann verfährt man wie bei dem Fettsäureverfahren.

Das zusätzliche PÄG wird ebenfalls durch Direktveresterung eingebaut, indem es beim Fettsäureprozeß am Beginn, beim Ölprozeß nach der Umesterung zugesetzt wird. Es kann aber auch durch nachträgliche 20 Umesterung an das fertige Alkydharz gebunden werden. Als PÄG können dabei Produkte mit einem Molekulargewicht von 300 bis 5000 in Mengen zwischen 2 und 20 Gew.-% eingesetzt werden.

Der Gehalt an Fettsäuren der Alkydharze kann zwischen 0 und 60 Gew.-% liegen. Die Säurezahlen liegen üblicherweise zwischen 5 und 50 mg KOH/g. Die Hydroxylzahl liegt bei den lufttrocknenden Typen gewöhnlich zwischen 15 und 100, bei den ofentrocknenden Harzen zwischen 80 und 250.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren ist selbstverständlich auch auf modifizierte Alkydharze z. B. vinyl- oder urethanmodifizierte Harze anwendbar.

Wie bereits erwähnt wurde, kann bei wässrigen Emulsionen aus PÄG-modifizierten Alkydharzen der Gesamtgehalt an PÄG reduziert werden, wenn an Stelle eines einzelnen Alkydharzes eine Mischung aus einem hydrophoben, unmodifizierten Alkydharz mit einem hochmodifizierten Emulgatorharz eingesetzt wird.

30 Analog kann man bei PMF- und PÄG-modifizierten Harzen durch Anwendung des Emulgatorharzprinzips den Gesamtgehalt an hydrophilen Gruppen senken. Dabei kann es aber von Vorteil sein, einen Teil des PMF auch in das Basis-Alkydharz einzubauen. Man erreicht damit nicht nur eine bessere Emulgierbarkeit, sondern auch eine bessere Verträglichkeit von Basisalkyd mit Emulgatorharz.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch bei einem nicht zum Stand der Technik gehörenden Vor- 35 schlag, nach welchem Alkydharze durch Umsetzung mit Monomethoxy-PÄG-modifizierten Amino-Formaldehyd-Kondensaten wasseremulgierbar gemacht werden, mit Vorteil angewandt werden. Durch den Einbau von PMF in das Alkydharz kann auch hier der PÄG-Gehalt gesenkt und damit Härte und Wasserfestigkeit weiter verbessert werden.

1. Herstellung der Alkydharze

40 Alkydharz A 1:

300 g Tallölfettsäure, 186 g Phthalsäureanhydrid, 175 g Pentaerythrit, 68 g Polyäthylenglykol (mittleres Molekulargewicht 3000) und 21 g Paraformaldehyd (91%ig) werden rasch auf 140°C erhitzt. Im Verlaufe von 3 h erhöht man die Temperatur auf 180°C. In weiterer Folge wird bei 210°C unter Azeotropdestillation bis zu einer Säurezahl von 22 mg KOH/g verestert.

45 Alkydharz A 2:

160 g Sojaöl werden mit 40 g Glycerin in Gegenwart von 0,03 g Bleiphthalat (31% Metallgehalt) bei 250°C umgeestert. Das Reaktionsgemisch kühlt man auf 200°C ab, fügt 35 g Pentaerythritmonoformal, 15 g Pentaerythrit, 18 g Polyäthylenglykol (mittleres Molekulargewicht 1500) und 150 g Phthalsäureanhydrid zu und verestert unter Azeotropdestillation bei 200°C bis zu einer Säurezahl von 22 mg KOH/g.

50 Alkydharz A 3:

53 g Tallölfettsäure, 56 g Phthalsäureanhydrid, 50,5 g Pentaerythrit und 1,6 g Paraformaldehyd (91%ig) werden rasch auf 140°C erhitzt. Die Temperatur wird in 3 h auf 180°C erhöht. In weiterer Folge verestert man im Azeotropverfahren bei 210°C bis zu einer Säurezahl von 15 mg KOH/g.

Das entstandene Harz ist nicht unmittelbar wasserdispergierbar, sondern wird zusammen mit einem 55 Emulgatorharz verarbeitet.

Alkydharz A 4:

Man erwärmt 280 g Rizinenfettsäure, 195 g Phthalsäureanhydrid, 217 g Pentaerythrit, 22 g Polyäthylenglykol (mittleres Molekulargewicht 1000) und 13,2 g Paraformaldehyd (91%ig) rasch auf 140°C und erhitzt in 3 h weiter auf 180°C. Die weitere Veresterung erfolgt unter Azeotropdestillation bis zu einer Säure-

zahl von 16 mg KOH/g.

Alkydharz A 5:

280 g Rizinenfettsäure, 163 g Pentaerythrit, 260 g Phthalsäureanhydrid, 110 g Pentaerythritmonoformal und 28 g Polyäthylenglykol (mittleres Molekulargewicht 3000) werden unter Azeotropdestillation bei 200°C verestert. Die Säurezahl des entstandenen Harzes beträgt 24 mg KOH/g.

Alkydharz A 6:

280 g Rizinenfettsäure, 170,4 g Pentaerythrit, 90 g Phthalsäureanhydrid, 50 g Adipinsäure und 8 g Paraformaldehyd (91%ig) werden rasch auf 140°C erwärmt und anschließend im Verlauf von 3 h auf 200°C erhitzt. Man führt die weitere Veresterung unter Azeotropdestillation bei 200°C durch, bis die Säurezahl 17 mg KOH/g erreicht.

2. Herstellung der Emulgatorharze

Emulgatorharz E 1:

53 g Tallölfettsäure, 254 g Pentaerythrit, 268 g Phthalsäureanhydrid, 135 g Polyäthylenglykol (mittleres Molekulargewicht 3000) und 50 g Paraformaldehyd (91%ig) werden rasch auf 140°C erwärmt. Man erhöht die Reaktionstemperatur im Verlauf von 3 h auf 200°C und verestert unter Azeotropdestillation bis zu einer Säurezahl von 35 mg KOH/g.

Emulgatorharz E 2:

53 g Rizinenfettsäure, 224 g Pentaerythritmonoformal, 268 g Phthalsäureanhydrid, 48 g Pentaerythrit und 100 g Polyäthylenglykol (mittleres Molekulargewicht 1500) werden auf 140°C erhitzt. Die Temperatur wird anschließend im Verlauf von 3 h auf 200°C erhöht. Man verestert das Reaktionsgemisch unter Azeotropdestillation bis zu einer Säurezahl von 40 mg KOH/g.

Aminoharze

Die folgenden Aminoformaldehyd-Kondensate werden in den Beispielen verwendet:

M 1 ist ein handelsübliches lösungsmittelfreies Hexamethoxymethylmelamin mit einem Verätherungsgrad von mehr als 95%.

M 2 ist ein handelsübliches lösungsmittelfreies Hexamethoxyäthoxymethylmelamin mit einem Verätherungsgrad über 75% und einem Methox-/Äthoxyverhältnis von etwa 1 : 1.

3. Herstellung der Emulsionen

Die Alkydharze können, soweit sie direkt dispergierbar sind, im Alkydharzkessel emulgiert werden.

Wird das Emulgatorharzverfahren angewendet, so werden Alkydharz und Emulgatorharz, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur gut homogenisiert und anschließend emulgiert.

In Tabelle 1 wird das Alkydharz (A), das Emulgatorharz (E) und dessen Menge, in Gew.-% bezogen auf Gesamtbindemittel, die Aminmenge und die Konzentration der resultierenden Emulsion angegeben.

Tabelle 1

Beispiel	Alkydharz	Emulgatorharz	Amin	Konzentration
1	A 1	-	1 % TEA *)	48%
2	A 2	-	0,8% NH ₃	46%
3	A 3	E 1/15%	2 % NH ₃	50%
4	A 4	-	0,5% TEA	52%
5	A 5	-	1 % TEA	50%
6	A 6	E 2/14%	2,5% TEA	50%

*) Triäthylamin

35 Vergleichsbeispiele:

Die Höhe des Polyäthylenglykolanteils in den Vergleichsbeispielen ist so gewählt, daß die Wasseremulgierbarkeit dieser Harze gleich gut ist, wie die der Harze der angeführten Beispiele.

Vergleichsbeispiel 1:

300 g Tallölfettsäure, 97 g Phthalsäureanhydrid, 88 g Pentaerythrit und 120 g Polyäthylenglykol (mittleres Molekulargewicht 3000) werden im Azeotropverfahren bei 240°C bis zu einer Säurezahl von 16 mg KOH/g verestert. Die Emulsion wird mit einer 1,5%igen TEA-Lösung hergestellt.

Vergleichsbeispiel 2:

280 g Rizinenfettsäure, 172,4 g Pentaerythrit, 82 g Phthalsäureanhydrid und 50 g Adipinsäure werden unter Azeotropdestillation bei 210°C bis zu einer Säurezahl von 12 mg KOH/g verestert.

100 g dieses Harzes werden mit 24 g eines nach bekannter Art hergestellten Emulgatorharzes (Poly-5 äthylenglykolanteil 75%) innig vermischt und mit einer 1%igen TEA-Lösung emulgiert.

4. Prüfung der erfindungsgemäßen Emulsionen in Lackformulierungen im Vergleich zu den PÄG-Alkydharzemulsionen.

Zusammensetzung der Prüflacke

Beispiel	1	2	3	4	5	6	Vgl. B. 1	Vgl. B. 2
Harz gemäß Bsp. als Festharz	100	100	100	70	70	75	100	70
Titandioxyd	100	75	70	100	100	100	70	100
Sikkative:								
Co (1% Metall)	10	6,0	3,0				10,0	-
Pb (10% Metall)	8,0	8,0	-				7,0	-
Ca (4% Metall)	2,5	-	-				1,5	-
Zr (4% Metall)	-	3,0	-				-	-
Zn (2% Metall)	-	-	3,0				-	-
Antihautmittel	1,2	0,6	1,5				1,0	-
Verlaufmittel	0,1	0,3	0,1	0,05	0,1	0,1	0,05	0,1
Antiabsetzmittel	-	0,8	1,2	-	0,4	-	-	-
Vernetzungs-komponente								
Melaminharz M1	-	-	-	30	-	25	-	-
Melaminharz M2	-	-	-	-	30	-	-	30
p-Toluolsulfonsäure 10%ig in H ₂ O	-	-	-	0,15	0,15	0,15	-	0,15

Die Lacke werden mit destilliertem H₂O auf die Applikationsviskosität verdünnt.

Tabelle III
(Lackprüfung)

Beispiel Applikation	1 streichen	2 spritzen	3 spritzen	4 spritzen	5 spritzen	6 spritzen	Vgl. Beisp. 1 streichen	Vgl. Beisp. 2 spritzen
Schichtstärke (μ Trockenfilm)	45	41	37	35	38	40	41	38
Glanz (Länge, % von Schwarz- normal)	101	112	106	101	111	108	109	112
Luftrocknung: Klebfrei nach Stunden	4	2	1 1/2				8 1/2	
Griffest nach Stunden	12	7 1/2	4				24	
Härte nach König nach 1 Woche	38 s	81 s	84 s				22 s	
Tiefung nach Erhitzen nach 1 Woche	9,7 mm	9,1 mm	8,9 mm				9,8 mm	
H ₂ O-Festigkeit *) nach 1 Woche (Blasengrad nach DIN 53209)	M1/G1 regene- riert	M1/G1 regene- riert	M1/G1 regene- riert				M2/G2	
Ofentrocknung: Einbrenntemperatur				140°	150°	145°		150°
Einbrennzeit				30 min	30 min	30 min		30 min
Härte nach König				113 s	160 s	112 s		71 s
Tiefung nach Erhitzen				6,3 mm	7,1 mm	7,8 mm		7,4 mm
H ₂ O-Festigkeit *) (Blasengrad nach DIN 53209)				M1/G1	M0/G0	M0/G0		M2/G2

*) Prüfung durch 48-stündiges Eintauchen in destilliertes Wasser von 40°C

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Emulsionen von luft- und ofentrocknenden Alkydharzen mit reduziertem Polyäthylenglykolgehalt, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkydharze oder Mischungen von Alkydharzen, mit einer Säurezahl zwischen 5 und 50 mg KOH/g, welche in ihrer Struktur in Summe 5 bis 30 Gew.-% Pentaerythritmonoformal und 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% Polyäthylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen 300 und 5000 gebunden enthalten, bei 50 bis 90°C in Wasser, welches vorzugsweise eine maximal den Carboxylgruppen des Harzes bzw. der Harzmischung entsprechende Menge einer anorganischen oder organischen Stickstoffbase enthält, emulgiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung eines Pentaerythritmonoformal und Polyäthylenglykol enthaltenden Alkydharzes (als Emulgatorharz) und eines üblichen Alkydharzes emulgiert.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man mittels eines Emulgatorharzes ein Pentaerythritmonoformal enthaltendes Alkydharz emulgiert.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkydharze emulgiert, deren Polyäthylenglykolanteil aus einem Monomethoxypolyäthylenglykol modifizierten Amino-Formaldehyd-Kondensat stammt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)